

eRed Folder : [First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 24, 2003

DERWENT-ACC-NO: 2003-590626

DERWENT-WEEK: 200356

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic resin composition for auto component material, consists of polytrimethylene terephthalate and polycarbonate

INVENTOR: MAEKAWA T

PRIORITY-DATA: 2001JP-135291 (May 2, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<input type="checkbox"/> JP 2003020398 A	January 24, 2003	JA

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C08 J 3/20	20060101
CIPS	C08 J 5/00	20060101
CIPS	C08 L 69/00	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2003020398 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Thermoplastic resin composition consists of (in wt.%) polytrimethylene terephthalate (1-20) and polycarbonate (99-80).

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for molded product obtained by injection molding thermoplastic resin composition.

USE - Used as auto component material for motor vehicle interior trim and components of two wheelers; electric-electronic material for electric-electronic equipments, industrial material, molding material and for household articles.

ADVANTAGE - The composition has excellent impact strength, physical property, chemical resistance, favorable fluidity under high temperature, low water absorbability and hydrolyzability.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2003020398 A
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

POLYMERS

Preferred Process: The thermoplastic resin composition is obtained by melt-kneading polytrimethylene terephthalate and polycarbonate.

Polytrimethylene terephthalate CP-502901 (RTM) (5 wt.%) and polycarbonate Pyrone H-3000 (RTM) (95 wt.%) were mixed, and extruded. The extruded strands were cooled and cut into pellets. The pellets were dried at 120degreesC for 5 hours in nitrogen atmosphere, and injection molded at 95degreesC. The molded product was found to have bending strength of 96 MPa at 23degreesC, bending strength of 63 MPa at 80degreesC, tensile strength of 67 MPa, bending strength maintaining percent of 66%, Izod impact resistance of 950 J/m, tensile elongation of 105% and melt viscosity of 320 Pa.s at 100 rad/second.

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 02:08:30 JST 10/09/2008

Dictionary: Last updated 10/08/2008 / Priority: 1. Chemistry

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The thermoplastics constituent which consists of 1 to 20 weight % of polytrimethylene terephthalate, and 99 to 80 weight % of (B) polycarbonate.

[Claim 2] The thermoplastics constituent according to claim 1 obtained by carrying out fusion kneading of each component of both of a resin composition thing.

[Claim 3] Mold goods obtained by carrying out injection molding of the thermoplastics constituent according to claim 1 or 2.

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the mold goods which consist of a new thermoplastics constituent and new it. The thermoplastics constituent offered by this invention, While having physical properties and moldability at the time of the outstanding shock resistance and the outstanding high temperature, it excels in machine physical properties, appearance, low absorptivity, chemical resistance, a heat-resisting property, hydrolysis-proof nature, etc., for example, can be conveniently used as molding materials, such as autoparts material, an electric electronic industry material, industrial materials, industrial material, and household articles.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the thermoplastic polyester represented by polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate is excellent in machine characteristics, chemical resistance, and an electrical property, the use is expected in a wide range of fields, such as autoparts, and electricity, electronic parts. And advanced performance, the special performance according to a use, and advanced quality are searched for with diversification of the market concerned.

[0003] Impact strength-proof is in one of the market demands concerned of these. Especially, in the

autoparts field, while high shock resistance is required, the chemical resistance represented by physical properties and oil resistance at the time of high temperature is strongly required of the circumference parts of an engine. Although it caters to this demand and the resin composition thing of thermoplastic polyester and polycarbonate is proposed, this is not necessarily improved. Furthermore, in the case of the polybutylene terephthalate which is typical thermoplastic polyester, in a resin composition thing with polycarbonate, the fall of physical properties is a big problem in the autoparts field especially remarkably at the time of high temperature.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is shown in aiming at an improvement of impact strength-proof, with the flowability of polyester maintained. Moreover, in a resin composition thing with polycarbonate, it is also this invention and one technical problem at this time to raise the flowability at the time of shaping.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The Plastic solid acquired from the thermoplastics constituent which consists of (A) polytrimethylene terphthalate 1 - 20 weight % and 99 to 80 weight % of (B) polycarbonate as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem Shock resistance, It finds out excelling in physical properties at the time of high temperature, and maintaining the shaping flowability which polytrimethylene terphthalate originally has, and came to complete this invention.

[0006] Namely, the thermoplastics constituent with which this invention consists of 1. (A) polytrimethylene terphthalate 1 - 20 weight % and 99 to 80 weight % of (B) polycarbonate, 2. the mold goods obtained by carrying out injection molding of the thermoplastics constituent of a description, and the thermoplastics constituent given in 3.1 or 2 to 1 obtained by carrying out fusion kneading of each component of both of a resin composition thing -- come out.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The thermoplastics constituent of this invention is explained concretely below.

(A) polytrimethylene terphthalate of this invention is polyester which used terephthalic acid as the acid component and used trimethylene glycol (it is also called 1 and 3-propanediol) as the diol component. This polytrimethylene terphthalate may contain other copolymerization components. As such a copolymerization component, ethylene glycol, 1, 2-butanediol, 1, 3-butanediol, 1, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1, 6-hexamethylene glycol, 1, 4-cyclohexane diol, Ester formation nature monomers, such as 1, 4-cyclohexane dimethanol, ethylene oxide addition product [of bisphenol A], isophthalic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, dodecane 2 acid, fumaric acid, maleic acid, 1, and 4-cyclohexane dicarboxylic acid, are mentioned. If the amount of copolymerization in the case of carrying out copolymerization is a range which does not spoil the purpose of this invention, there will be no restriction in particular, but it is desirable that they are usually less than 30 mol % of an acid component or less than 30 mol % of a glycol component.

[0008] There is no restriction in particular in the molecular weight of polytrimethylene terphthalate. usually --

although the intrinsic viscosity (dl/g) measured at 35 degrees C using the alt.chlorophenol solvent can use the thing of 0.50-2.50 -- desirable -- 0.60-2.00 -- it is 0.70-1.50 especially preferably.

[0009] A well-known method can be used for the method of polymerizing polytrimethylene terphthalate as it is. For example, trimethylene glycol is used as a raw material with terephthalic acid or dimethyl terephthalate. Titanium tetra-butoxide, titanium tetraisopropoxide, calcium acetate, One sort of a metal salt called the mixture of magnesium acetate, zinc acetate, cobaltous acetate, manganese acetate, titanium dioxide, and silicon dioxide or two sorts or more are added so that it may become 0.03 - 0.1wt% to polymer. Screw hydroxypropyl terephthalate is obtained with 90 to 98% of a transesterification rate under ordinary pressure or pressurization. Next, titanium tetraisopropoxide, titanium tetra-butoxide, antimony trioxide, In one sort of the catalyst of acetic acid antimony, or two sorts or more, to polymer, 0.02 - 0.15wt%, it adds so that it may become 0.03 - 0.1wt% preferably, and the method of making it react under a reduced pressure at 250-270 degrees C etc. is mentioned. It is the arbitrary stages of a polymerization and molecular weight called the improvement, the improvement in fusion stability, polyester RIGOMA and acrolein, and allyl alcohol that whose a stabilizer is further put in before a polycondensation reaction it is the degree of white is desirable in the viewpoint which can control generation of 300 or less organic substance. As a stabilizer in this case, pentavalent or/and trivalent phosphorus compounds and a hindered phenol system compound are desirable. A polymerization method in particular is not limited but melt polymerization, interfacial polymerization, solution polymerization, block polymerization, solid state polymerization, and the method that combined these can be used for it. responding to polytrimethylene terphthalate of this invention at necessity -- various kinds of additives, for example, a thermostabilizer, a defoaming agent, ready coloring material, a flame retarder, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an infrared absorption agent, a nucleus agent, a fluorescent brightener, a grinding agent, etc. -- copolymerization -- or you may mix.

[0010] (B) polycarbonate resin of this invention has the principal chain which consists of a repetition unit expressed with the following type (1).

$-(O-Ar-O-CO)-$ (1)

(Ar is a bivalent aromatic series residue among a formula, for example, phenylene, naphthylene, biphenylene, pyridylene, and the group expressed with the following type (2) are mentioned.)

$-Ar_1-Y-Ar_2-$ (2)

(Among a formula, Ar1 and Ar2 are arylene machines, respectively, for example, they express groups, such as phenylene, naphthylene, biphenylene, and pyridylene.) Y is an alkylene group or a displacement alkylene group.

[0011] Moreover, you may contain the bivalent aromatic series residue shown by the following formula (3) as a copolymer component.

$-Ar_1-Z-Ar_2-$ (3)

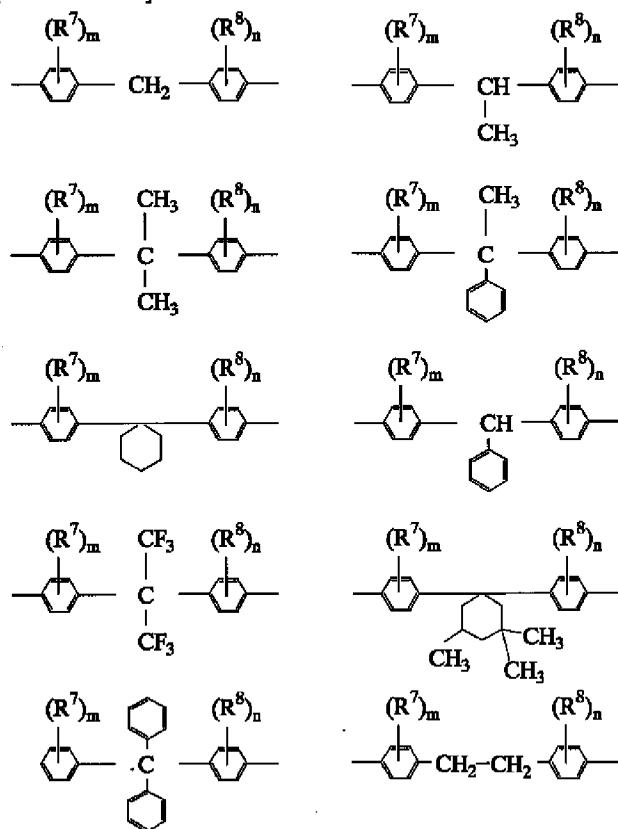
(Ar1 in a formula and Ar2 are the same as a formula (2).) Z is bivalent groups, such as mere binding or -O-, -CO-, -S-, -SO2-, -CO2-, and -CONR1-. Independently R1, respectively However, a hydrogen atom, the low-grade alkyl group of carbon numbers 1-6, It is the cycloalkyl machine of carbon numbers 5-10, the aryl group

of carbon numbers 6-30, and the aralkyl machine of carbon numbers 7-31, and you may be replaced by the case by the alkoxy group of a halogen atom and carbon numbers 1-10.

What is expressed with the following type as an example of the aromatic series residue of these bivalence is mentioned.

[0012]

[Formula 1]

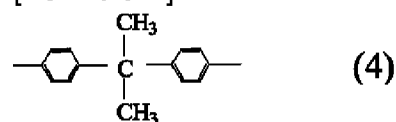


[0013] (R⁷ and R⁸ are hydrogen, halogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the alkoxy group of carbon numbers 1-10, the cycloalkyl machine of carbon numbers 5-10, or the aryl group of carbon numbers 6-30 independently among a formula, respectively.) the case where m and n are the integers of 1-4, and m is 2-4 -- every -- the case where R⁷ may be the same respectively, or you may differ, and n is 2-4 -- every -- R⁸ may be the same respectively or may differ.

The group expressed with the following type (4) is a desirable example especially.

[0014]

[Formula 2]



[0015] the repetition unit which sets to Ar the group especially expressed with the above-mentioned formula (4) -- more than 85 mol % (based on all the monomeric units in polycarbonate) -- especially the included

polycarbonate is desirable.

[0016] Moreover, the polycarbonate which can be used for this invention may contain the aromatic series residue more than trivalence as a copolymerization component. Although the molecular structure in particular of a polymer end is not limited, one or more sorts of end groups chosen from the phenolic hydroxyl group, the aryl carbonate machine, and the alkyl carbonate machine are combinable. In these, a phenolic hydroxyl group, a phenyl carbonate machine, a p-t-buthylphenyl carbonate machine, p-cumyl phenyl carbonate, etc. are desirable as end structure. In an application concerned, although the ratio in particular of a phenolic hydroxyl group end and other ends is not limited, from a viewpoint which acquires the more excellent color tone and mechanical physical properties, it is desirable that the ratio of a phenolic hydroxyl group end is 20% or more of the number of total terminal groups, and it is still more desirable that it is in 20 to 80% of range. When the ratio of a phenolic end group exceeds 80% of the number of total terminal groups, the thermal stability at the time of fusion is in the tendency to fall a little. The measuring method of the amount of phenolic hydroxyl group ends can be searched for by the method (the NMR method) of generally measuring using NMR, the method (the titanium method) of measuring using titanium, and the method (the UV method or the IR method) of measuring using UV or IR.

[0017] [the weight average molecular weight (Mw) of the aromatic polycarbonate resin used for this invention] It is desirable that it is generally in the range of 5000-200000, they are 10000-60000 more preferably, are 15000-40000 still more preferably, and are 18000-30000 especially preferably. By less than 5,000, when there is a tendency for the shock resistance of the polyester carbonate block copolymer obtained to become inadequate and 200000 is exceeded, there is a tendency for the fusion flowability of a polyester carbonate block copolymer to become inadequate.

[0018] Performing measurement of a weight average molecular weight (Mw) using gel permeation chromatography (GPC), the measurement conditions are as follows. That is, tetrahydrofuran is used as a solvent, a polystyrene gel is used, and it asks using the conversion molecular weight calibration curve by a bottom type from the composition curve of standard monodisperse polystyrene.

$MPC=0.3591MPS^{1.0388}$ (as for the inside of a formula, and MPC, the weight average molecular weight of polycarbonate and MPS are the weight average molecular weights of polystyrene)

[0019] What was manufactured by the well-known method can be used for the aromatic polycarbonate resin used by this invention. The well-known method of, for example, making it specifically react with an aromatic dihydroxy compound and a carbonate precursor, For example, the interfacial-polymerization method to which an aromatic dihydroxy compound and a carbonate precursor (for example, carbonyl chloride) are made to react under existence of a sodium hydroxide aqueous solution and a methylene chloride solvent (for example, the carbonyl chloride method), The ester interchange method to which an aromatic dihydroxy compound, carbonic acid diester (for example, diphenyl carbonate), etc. are made to react (scorification), Method [JP,H1-158033,A which carries out solid state polymerization of the crystallization carbonate prepolymer obtained with the carbonyl chloride method or scorification (it corresponds to a U.S. Pat. No. 4,948,871 Description), What was manufactured by methods, such as JP,H1-271426,A and JP,H3-68627,A

(it corresponds to U.S. Pat. No. 5,204,377 Description)], is used.

[0020] As desirable polycarbonate resin, the polycarbonate resin which was manufactured by the ester interchange method and which does not contain a chlorine atom substantially is raised from dihydric phenol (aromatic dihydroxy compound) and carbonic acid diester. It is also possible to use it combining structure which is different in this invention, or two or more sorts of different polycarbonate of molecular weight.

[0021] The viewpoint of impact strength-proof and shaping flowability to (B) polycarbonate is 99 to 80 weight %. [loadings / of (A) polytrimethylene terphthalate in this invention and (B) polycarbonate] It is 95 to 85 weight % still more preferably 97 to 83weight % preferably.

[0022] [furthermore, (B) polycarbonate and (A) polytrimethylene terphthalate] It is desirable for the melt viscosity at both kneading temperature to be near, and when each melt viscosity in 260 degrees C and 100sec of shear rate-1 is expressed with μ (A) and μ (B), it is desirable to fulfill the following conditions. | When a $\mu(A)-\mu(B) \leq 18,000$ poise melt viscosity difference exceeds 18,000poise, in order that compatibility-ization with (B) polycarbonate and (A) polytrimethylene terphthalate resin may not progress, moldability is bad and physical properties also fall remarkably.

[0023] In this invention, you may add other resin or an additive, for example, an antioxidant, a flame retarder, a plasticizer, a fire-resistant assistant, a weatherability (light) nature improvement agent, a shock-proof improvement agent, a filler, a nucleus agent, a slipping agent, various colorants, a release agent, etc. if needed in the range which does not spoil the feature and effect of this invention. Since the thermoplastics constituent of this invention is excellent in various shaping workability, it can perform shaping processing good using the well-known shaping method, for example, press forming, injection molding, gas assistant injection molding, welding shaping, extrusion, blow forming, film shaping, blow molding, multilayer shaping, foaming, etc.

[0024] [the Plastic solid acquired from the thermoplastics constituent of this invention] While having extremely excellent machine physical properties, moldability, a heat-resisting property, and weatherability as compared with the conventional resin composition thing Since it excels in appearance, shock resistance, low absorptivity, chemical resistance, hydrolysis-proof nature, etc., it can be conveniently used as molding materials, such as autoparts material, an electric electronic industry material, industrial materials, industrial material, and household articles. Especially taking advantage of the feature of this invention, it can be preferably used as the automobile exterior and skin parts.

[0025] A below <work-example> work example explains the effect of this invention still in detail. However, this invention is not limited to these examples at all. In addition, the used thermoplastics and its compounding agent are as follows.

- Polytrimethylene terphthalate (it omits Following PTT) : CP-502901 (product made from Shell)
- Polycarbonate (it omits Following PC) : you pyrone H-3000 (product made from Mitsubishi Engineer Leering Plastics)
- Polybutylene terephthalate (it omits Following PBT) : 1401-X06 (made by Toray Industries, Inc.)

[0026] In addition, physical-properties evaluation indicated in the following work examples and a

comparative example was performed as follows.

Creation of mold goods and physical-properties mold goods were created using the injection molding machine. Equipment was set as PS40E made of Nissei Resin, and the tool temperature of 95 degrees C, and obtained mold goods on the injection-molding conditions for cooling 20 seconds for injection 20 seconds. In addition, cylinder temperature was set as 250 degrees C.

(1) Flexural strength (MPa)

Measurement was performed after neglecting a specimen in 23 degrees C and 80 degrees C for 1 hour or more, respectively. It carried out according to ASTM D790.

(2) Flexural strength retention (%)

Flexural strength (80 degrees C) / flexural strength (23 degrees C) x100= flexural strength retention (3) tensile strength (MPa), and a tensile elongation rate (%)

It carried out according to ASTM D638.

(4) Izod impact strength (J/m) with a notch

It carried out according to ASTM D256.

(5) Melt viscosity (100 rad/s) (Pa.s)

The pellet extruded by the following work example and the comparative example was dried at 120 degrees C for 5 hours, it was fused at 260 degrees C, the 1.7-mm-thick sheet was made, and melt viscosity was measured using this sample. RMS-800 of REOMETO Rix Corp. were used for measuring apparatus. After carrying out fusion stay of the above-mentioned sheet within 260 degrees C and 10-minute measuring apparatus, melt viscosity was measured on condition of rate-of-shear 100 rad/s.

[0027]

[Work examples 1-4] The dry blend of PTT and the PC was carried out with the compounding ratio shown in Table 1, and fusion kneading was performed using the biaxial extruder (Toshiba Machine [Co., Ltd.] make: TEM35, the biaxial said direction screw rotation type, ratio-of-length-to-diameter=47.6 (D=37mmphi)). The screw rotation speed of 300rpm, the cylinder temperature of 250 degrees C (the polymer temperature near a tip nozzle was 270 degrees C.), rate 60 kg/hr (residence time 2 minutes), and the degree of reduced pressure performed extrusion by 0.04MPa. Polymer was discharged in the shape of a strand from the tip nozzle, water cooling and cutting were performed, and it was considered as the pellet. After drying this pellet under 120-degree C nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours, injection molding was performed on conditions with a tool temperature of 95 degrees C. An evaluation result is shown in Table 1.

[0028]

[Comparative examples 1-3] The dry blend of PTT, and PBT and PC was carried out with the compounding ratio shown in Table 1, and fusion kneading was performed using the biaxial extruder (Toshiba Machine [Co., Ltd.] make: TEM35, the biaxial said direction screw rotation type, ratio-of-length-to-diameter=47.6 (D=37mmphi)). The screw rotation speed of 300rpm, the cylinder temperature of 250 degrees C (the polymer temperature near a tip nozzle was 270 degrees C.), rate 60 kg/hr (residence time 2 minutes), and the degree of reduced pressure performed extrusion by 0.04MPa. Polymer was discharged in the shape of a

strand from the tip nozzle, water cooling and cutting were performed, and it was considered as the pellet. After drying this pellet under 120-degree C nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours, injection molding was performed on conditions with a tool temperature of 95 degrees C. An evaluation result is shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例1	比較例2	比較例3
FTT	重量%	5	10	15	20	25		
PBT	重量%						15	
PC	重量%	95	90	85	80	75	85	100
引張強度	MPa	67	68	68	67	64	66	60
引張伸度	%	105	114	120	126	132	135	85
23°C 曲げ強度	MPa	96	97	95	95	94	93	85
80°C 曲げ強度	MPa	63	62	59	59	57	45	66
曲げ強度保持率	%	66	64	62	62	61	48	78
ノッチ付Izod衝撃強度	J / m	950	980	940	320	120	900	960
熔融粘度(100rad/s)	Pa.s	320	300	310	310	300	370	470

[0030]

[Effect of the Invention] The specific component of this invention resin composition thing and the effect by presentation are very remarkable. That is, the character which was excellent in this invention in physical properties at the time of shock resistance and high temperature is specifically found out in this invention presentation range. Moreover, this invention constituent has the feature in this invention resinous principle being polytrimethylene terphthalate. It changes to this, and when it is considered as the polybutylene terephthalate which is one representation of thermoplastic polyester, this outstanding feature is not acquired. Also in shaping flowability (melt viscosity), the outstanding feature which solves the problem of polycarbonate was found out in this invention presentation range. It is the peculiar thing which comes from this outstanding feature making a resinous principle polytrimethylene terphthalate. This feature will not be acquired if this is changed to polybutylene terephthalate. this invention thermoplastics constituent is a thermoplastics constituent which is excellent in chemical resistance besides the above-mentioned feature, appearance, low absorptivity, hydrolysis-proof nature, etc. Therefore, the automobile exterior and skin parts, an automobile interior part, automobile under hood parts, the parts for two-wheeled vehicles, the parts for furniture, an OA equipment field article, the parts for electronic electrical machinery, an industrial part, etc. can contribute also to solution of a demand called highly-efficient-izing and advanced features for which the various application is asked greatly.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-20398
(P2003-20398A)

(43)公開日 平成15年1月24日(2003.1.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	C F D	C 0 8 J 3/20	C F D Z 4 F 0 7 1
5/00		5/00	4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 69/00 67:02)		C 0 8 L 67:02	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2002-125657(P2002-125657)
(22)出願日 平成14年4月26日(2002.4.26)
(31)優先権主張番号 特願2001-135291(P2001-135291)
(32)優先日 平成13年5月2日(2001.5.2)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72)発明者 前川 知文
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成株式会社内
Fターム(参考) 4F070 AA47 AA50 FA03 FA17 FC05
4F071 AA44 AA50 AH07 AH12 BA01
BB05 BC03
4J002 CF052 CG001 CG011 CG031
GC00 GN00 GQ00

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐衝撃性に優れ、かつ優れた成形流動性、高温時物性、耐薬品性を有するとともに、外観、低吸水性、耐加水分解性などに優れ、例えば自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することのできる熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

【解決手段】 (A)ポリトリメチレンテレフタレート1～20重量%と(B)ポリカーボネート99～80重量%からなる熱可塑性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)ポリトリメチレンテレフタレート1～20重量%と(B)ポリカーボネート99～80重量%からなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 樹脂組成物の各成分を共に熔融混練することにより得られる請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより得られる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる成形品に関する。本発明により提供される熱可塑性樹脂組成物は、優れた耐衝撃性、高温時物性、成形性を有するとともに、機械物性、外観、低吸水性、耐薬品性、耐熱性、耐加水分解性などに優れ、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表される熱可塑性ポリエステルは、機械特性、耐薬品性、電気的特性に優れるため、自動車部品、電気・電子部品などの広い分野でその使用が期待されている。そして当該市場の多様化に伴い、高度な性能、用途に応じた特殊性能、高度な品質が求められている。

【0003】かかる当該市場要求の一つに耐衝撃強度がある。殊に自動車部品分野においては、高い耐衝撃性が要求される一方、エンジン廻り部品には高温時物性及び耐油性に代表される耐薬品性が強く要求される。この要求に対応し、熱可塑性ポリエステルとポリカーボネートとの樹脂組成物が提案されているが、必ずしもこれを改善するものでない。さらに、代表的な熱可塑性ポリエステルであるポリブチレンテレフタレートの場合、ポリカーボネートとの樹脂組成物において、高温時物性の低下が著しく特に自動車部品分野においては、大きな問題である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ポリエステル流動性を維持したまま耐衝撃強度の改善を図ることにある。またこの時、ポリカーボネートとの樹脂組成物において、成形時の流動性を向上させることも、本発明のまた一つの課題である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(A)ポリトリメチレンテレフタレート1～20重量%と(B)ポリカーボネート99～80重量%からなる熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体が耐衝撃性、高温時物性に優れること、

またポリトリメチレンテレフタレートが本来有する成形流動性を維持していることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、

1. (A)ポリトリメチレンテレフタレート1～20重量%と(B)ポリカーボネート99～80重量%からなる熱可塑性樹脂組成物、

2. 樹脂組成物の各成分を共に熔融混練することにより得られる1に記載の熱可塑性樹脂組成物、

3. 1または2に記載の熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより得られる成形品、である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明の熱可塑性樹脂組成物について具体的に説明する。本発明の(A)ポリトリメチレンテレフタレートは、テレフタル酸を酸成分としトリメチレングリコール(1, 3-プロパンジオールともいう)をジオール成分としたポリエステルである。該ポリトリメチレンテレフタレートは、他の共重合成分を含有してもよい。そのような共重合成分としては、エチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール-Aのエチレンオキシド付加物、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、等のエステル形成性モノマーが挙げられる。共重合する場合の共重合量は、本発明の目的を損なわない範囲であれば特に制限はないが、通常酸成分の30モル%以下、あるいはグリコール成分の30モル%以下であることが好ましい。

【0008】ポリトリメチレンテレフタレートの分子量に特に制限はない。通常オルトクロロフェノール溶媒を用いて35℃で測定した固有粘度(d l/g)が0.50～2.50のものを使用することができるが、好ましくは、0.60～2.00、特に好ましくは0.70～1.50である。

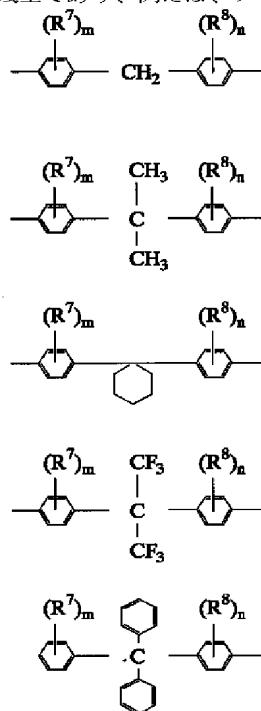
【0009】ポリトリメチレンテレフタレートの重合方法は、公知の方法をそのまま用いることができる。例えば、テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルと、トリメチレングリコールを原料とし、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸コバルト、酢酸マンガ、二酸化チタンと二酸化ケイ素の混合物といった金属塩の1種あるいは2種以上をポリマーに対して0.03～0.1wt%となるように加え、常圧下あるいは加圧下でエステル交換率90～98%でビスヒドロキシプロピルテレフタレートを得、次に、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、三酸化アンチモン、酢酸アンチモンといった触媒の1種あるいは2種以

上をポリマーに対して0.02~0.15wt%,好ましくは0.03~0.1wt%となるように添加し、250~270℃で減圧下反応させる方法等が挙げられる。重合の任意の段階で、更には重縮合反応の前に安定剤を入れることが白度の向上、溶融安定性の向上、ポリエステリゴマーやアクロレイン、アリルアルコールといった分子量が300以下の有機物の生成を制御できる観点で好ましい。この場合の安定剤としては、5価または/および3価のリン化合物やヒンダードフェノール系化合物が好ましい。重合方法は、特に限定されず、溶融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、および、これらを組み合わせた方法を利用することができる。本発明のポリトリメチレンテレフタレートには必要に応じて、各種の添加剤、例えば、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤、艶消し剤などを共重合、または混合してもよい。

【0010】本発明の(B)ポリカーボネート樹脂は、下記式(1)で表される繰り返し単位からなる主鎖を有するものである。



(式中、Arは、二価の芳香族残基であり、例えば、フ*



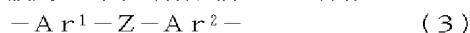
【0013】(式中、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数5~10のシクロアルキル基または炭素数6~30のアリール基である。m及びnは1~4の整数で、mが2~4の場合には各R⁷はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、nが2~50

*エニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレンや、下記式(2)で表される基が挙げられる。)



(式中、Ar¹及びAr²はそれぞれアリーレン基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレン等の基を表す。Yはアルキレン基または置換アルキレン基である。)

【0011】また、下記式(3)で示される二価の芳香族残基を共重合体成分として含有していても良い。

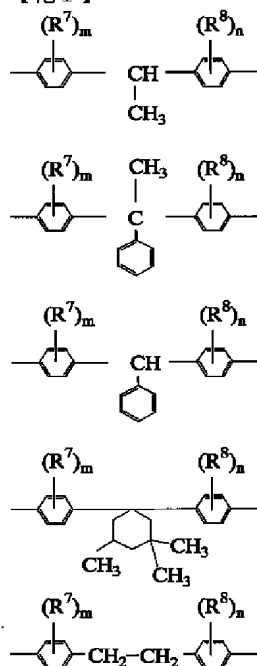


(式中Ar¹、Ar²は式(2)と同じ。Zは単なる結合または-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-CO₂-、-CONR¹-等の二価の基である。ただし、R¹は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6の低級アルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数6~30のアリール基、炭素数7~31のアラルキル基であって、場合によりハロゲン原子、炭素数1~10のアルコキシ基で置換されていても良い。)

これら二価の芳香族残基の例としては下記式で表されるもの等が挙げられる。

【0012】

【化1】

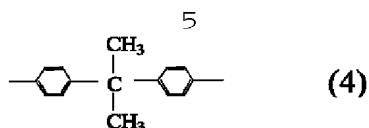


※~4の場合は各R⁸はそれぞれ同一でも異なるものであっても良い。)

なかでも、下記式(4)で表される基が好ましい一例である。

【0014】

【化2】



【0015】特に、上記の式(4)で表される基をArとする繰り返し単位を85モル%以上(ポリカーボネート中の全モノマー単位を基準として)含むポリカーボネートが特に好ましい。

【0016】また、本発明に用いることができるポリカーボネートは、三価以上の芳香族残基を共重成分として含有していても良い。ポリマー末端の分子構造は特に限定されないが、フェノール性水酸基、アリールカーボネート基、アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基を結合することができる。これらの中で、フェノール性水酸基、フェニルカーボネート基、p-tertブチルフェニルカーボネート基、p-クミルフェニルカーボネート等が末端構造として好ましい。本願において、フェノール性水酸基末端と他の末端との比率は、特に限定されないが、よりすぐれた色調や機械的物性を得る観点からは、フェノール性水酸基末端の比率が全末端基数の20%以上であることが好ましく、20~80%の範囲にあることが更に好ましい。フェノール性末端基の比率が全末端基数の80%を超えると、熔融時の熱安定性が若干低下する傾向にある。フェノール性水酸基末端量の測定方法は、一般にNMRを用いて測定する方法(NMR法)や、チタンを用いて測定する方法(チタン法)や、UVもしくはIRを用いて測定する方法(UV法もしくはIR法)で求めることができる。

【0017】本発明に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量(Mw)は、一般に5000~200000の範囲にあることが好ましく、より好ましくは10000~60000であり、さらに好ましくは15000~40000であり、特に好ましくは18000~30000である。5,000未満では得られるポリエステルカーボネートブロック共重合体の耐衝撃性が不十分になる傾向があり、また200000を越えると、ポリエステルカーボネートブロック共重合体の熔融流動性が不十分になる傾向がある。

【0018】重量平均分子量(Mw)の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて行い、測定条件は以下の通りである。すなわち、テトラヒドロフランを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量校正曲線を用いて求められる。

$$M_{PC} = 0.3591 M_{PS}^{1.0388}$$

(式中、M_{PC}はポリカーボネートの重量平均分子量、M_{PS}はポリスチレンの重量平均分子量)

【0019】本発明で用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は、公知の方法で製造したものを使用することができる。具体的には、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合

物とカーボネート前駆体と反応せしめる公知の方法、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体(例えばホスゲン)を水酸化ナトリウム水溶液及び塩化メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法(例えばホスゲン法)、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル(例えばジフェニルカーボネート)などを反応させるエステル交換法(熔融法)、ホスゲン法または熔融法で得られた結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合する方法〔特開平1-158033号公報(米国特許第4,948,871号明細書に対応)、特開平1-271426号公報、特開平3-68627号公報(米国特許第5,204,377号明細書に対応)〕等の方法により製造されたものが用いられる。

【0020】好ましいポリカーボネート樹脂としては、2価フェノール(芳香族ジヒドロキシ化合物)と炭酸ジエステルとからエステル交換法にて製造された実質的に塩素原子を含まないポリカーボネート樹脂があげられる。本発明では異なる構造や分子量の2種以上の異なるポリカーボネートを組み合わせて使用することも可能である。

【0021】本発明における(A)ポリトリメチレンテレフタレートと(B)ポリカーボネートの配合量は、耐衝撃強度および成形流動性の観点から(B)ポリカーボネートが99~80重量%である。好ましくは97~83重量%、さらに好ましくは95~85重量%である。

【0022】さらに、(B)ポリカーボネートと(A)ポリトリメチレンテレフタレートは、両者の混練温度における熔融粘度が近いことが望ましく、260℃、剪断速度100sec⁻¹におけるそれぞれの熔融粘度をμ(A)及びμ(B)で表した場合、次の条件を満たすことが望ましい。

$|\mu(A) - \mu(B)| \leq 18,000 \text{ poise}$
 熔融粘度差が18,000poiseを超える場合は、(B)ポリカーボネートと(A)ポリトリメチレンテレフタレート樹脂との相溶化が進まないために成形性が悪く、物性も著しく低下する。

【0023】本発明では、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の樹脂または添加剤、例えば、酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、難燃助剤、耐候(光)性改良剤、耐衝撃性改良剤、充填材、結晶核剤、スリッパ剤、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種成形加工性に優れるため、公知の成形方法、例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、発泡成形などを用いて良好に成形加工ができる。

【0024】本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体は、従来の樹脂組成物に比較し、極めて優れた機械物性、成形性、耐熱性、耐候性を有するとともに、外観、耐衝撃性、低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性など

に優れるため、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。特に本発明の特徴を活かして自動車外装・外板部品として好ましく使用することができる。

【0025】＜実施例＞以下実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ただし本発明はこれらの例になんら限定されるものではない。なお、使用した熱可塑性樹脂およびその配合剤は下記のとおりである。

・ポリトリメチレンテレフタレート（以下PTTと略す）：CP-502901（Shell（株）製）

・ポリカーボネート（以下PCと略す）：ユービロンH-3000（三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）

・ポリブチレンテレフタレート（以下PBTと略す）：1401-X06（東レ（株）製）

【0026】なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価は、以下のように行った。

成形品の作成および物性

成形品は、射出成形機を用いて作成した。装置は日精樹脂（株）製PS40E、金型温度95℃に設定し、射出20秒、冷却20秒の射出成形条件で、成形品を得た。なお、シリンダー温度は250℃に設定した。

（1）曲げ強度（MPa）

23℃と80℃においてそれぞれ試験片を1時間以上放置した後、測定を行った。ASTMD790に準じて行った。

（2）曲げ強度保持率（％）

曲げ強度（80℃）／曲げ強度（23℃）×100＝曲げ強度保持率

（3）引張強度（MPa）および引張伸度（％）

ASTMD638に準じて行った。

（4）ノッチ付Izod衝撃強度（J／m）

ASTMD256に準じて行った。

（5）溶融粘度（100rad／s）（Pa・s）

10

* 下記実施例および比較例で押出したペレットを120℃で5時間乾燥させ、それを260℃で溶融させ、厚さ1.7mmのシートを作り、このサンプルを用いて溶融粘度を測定した。測定装置には、レオメトリックス社のRMS-800を用いた。上記シートを260℃、10分測定装置内で溶融滞留させた後、せん断速度100rad／sの条件で溶融粘度を測定した。

【0027】

【実施例1～4】PTTとPCを表1に示した配合比でドライブレンドし、2軸押出機（東芝機械（株）製：TEM35、2軸同方向スクリュウ回転型、L／D＝47.6（D＝37mmφ））を用いて溶融混練を行った。スクリュウ回転数300rpm、シリンダー温度250℃（先端ノズル付近のポリマー温度は、270℃であった。）、レート60Kg／hr（滞留時間2分）、減圧度は0.04MPaで押出を行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行いペレットとした。該ペレットを120℃の窒素雰囲気下で5時間乾燥した後、金型温度95℃の条件で射出成形を行った。評価結果を表1に示す。

【0028】

【比較例1～3】PTTとPBTとPCを表1に示した配合比でドライブレンドし、2軸押出機（東芝機械（株）製：TEM35、2軸同方向スクリュウ回転型、L／D＝47.6（D＝37mmφ））を用いて溶融混練を行った。スクリュウ回転数300rpm、シリンダー温度250℃（先端ノズル付近のポリマー温度は、270℃であった。）、レート60Kg／hr（滞留時間2分）、減圧度は0.04MPaで押出を行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行いペレットとした。該ペレットを120℃の窒素雰囲気下で5時間乾燥した後、金型温度95℃の条件で射出成形を行った。評価結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
PTT	重量%	5	10	15	20	25		
PBT	重量%						15	
PC	重量%	95	90	85	80	75	85	100
引張強度	MPa	67	68	68	67	64	66	60
引張伸度	%	105	114	120	126	132	135	85
23℃ 曲げ強度	MPa	96	97	95	95	94	93	85
80℃ 曲げ強度	MPa	63	62	59	59	57	45	66
曲げ強度保持率	%	66	64	62	62	61	48	78
ノッチ付Izod衝撃強度	J／m	950	980	940	320	120	900	960
溶融粘度(100rad/s)	Pa.s	320	300	310	310	300	370	470

【0030】

【発明の効果】本発明樹脂組成物の特定の成分及び組成による効果は極めて顕著である。つまり、耐衝撃性及び高温時物性における本発明の優れた性質は、本発明組成範囲において特異的に見出されたものである。また本発明組成物は本発明樹脂成分がポリトリメチレンテレフタ※50

※レートであることに特徴がある。これに換えて、熱可塑性ポリエステルの一つの代表である、ポリブチレンテレフタレートとした場合この優れた特徴は得られない。成形流動性（溶融粘度）においても、本発明組成範囲において、ポリカーボネートの問題を改善する優れた特徴が見出された。この優れた特徴も樹脂成分をポリトリメチ

レンテレフタレートとすることから来る固有のものである。これをポリブチレンテレフタレートに換えるとこの特徴は得られない。本発明熱可塑性樹脂組成物は上記した特徴の他、耐薬品性、外観、低吸水性、耐加水分解性などに優れる熱可塑性樹脂組成物である。したがって自

動車外装・外板部品、自動車内装部品、自動車アンダーフード部品、二輪車用部品、家具用部品、OA機器分野用品、電子電器用部品、工業用部品など、各種用途に求められている高性能化・高機能化という要求の解決にも大きく貢献できる。